

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] (a) the inorganic filler processed by the silane coupling agent which has at least one chain-like olefin radical expressed with formula-CH=CH-, and (b) -- the inorganic material restoration polymer molding which serves as a polymer obtained from at least one sort of metathesis polymerization nature cycloolefin system compounds by the metathesis polymerization catalyst system by performing a polymerization and molding to coincidence at least.

[Claim 2] A silane coupling agent is formula $R_1-CH=CH-R_2$. -

ここで R_1 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表わす。

R_2 は原子価のみまたは炭素数1～6のアルキレン基を表わす。

Molding according to claim 1 which is the silane coupling agent which comes out and has at least one radical expressed.

[Claim 3] Molding according to claim 1 which is a kind of filler for which the inorganic filler was chosen from a glass cloth, glass knitting, a continuous glass strand mat, a chopped strand mat, chopped strand preforming, a glass fiber nonwoven fabric, MIRUDO glass, micro fiber-like glass, glass micro balun, and piece of Lynn-like glass at least.

[Claim 4] Molding according to claim 1 which is a kind of filler chosen from the group which an inorganic filler becomes from glass, wollastonite, titanite-acid potash, an alumina, a kaolin, baking clay, quartz powder, silica powder, feldspar powder, talc, aluminum silicate, an alumina, titanium oxide, and iron black at least.

[Claim 5] A silane coupling agent is formula $R_1-CH=CH-R_2-Si(R')_n(X)_{3-n}$.

ここで R_1 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表わす。

R_2 は原子価のみまたは炭素数1～6のアルキレン基を表わす。

R' は炭素数1～6のアルキル基を表わす。 X はハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基（但し、かかるアルコキシ基、アシルオキシ基は他の極性基を含有していても差支えない。）を表わす。 n は0、1または2を表わす。

Molding according to claim 1 come out of and expressed.

[Claim 6] The manufacture approach of the inorganic material restoration polymer molding characterized by performing a polymerization and molding to coincidence by the metathesis polymerization catalyst system under existence of the inorganic filler processed by the silane coupling agent which has at least one chain-like olefin radical expressed with formula-CH=CH- in at least one sort of a metathesis polymerization nature cycloolefin system compound.

[Claim 7] A silane coupling agent is formula $R_1-CH=CH-R_2$. -

ここで R_1 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表わす。
 R_2 は原子価のみまたは炭素数1～6のアルキレン基を表わす。

The manufacture approach according to claim 6 which is the silane coupling agent which comes out and has at least one radical expressed [claim 8] The manufacture approach according to claim 6 which is a kind of filler for which the inorganic filler was chosen from a glass cloth, glass knitting, a continuous glass strand mat, a chopped strand mat, chopped strand preforming, a glass fiber nonwoven fabric, MIRUDO glass, micro fiber-like glass, glass micro balun, and piece of Lynn-like glass at least.

[Claim 9] The manufacture approach according to claim 6 which is a kind of filler chosen from the group which an inorganic filler becomes from glass, wollastonite, titanite, acid potash, an alumina, a kaolin, baking clay, quartz powder, silica powder, feldspar powder, talc, aluminum silicate, an alumina, titanium oxide, and iron black at least.

[Claim 10] A silane coupling agent is formula $R_1-CH=CH-R_2-Si(R')_n(X)_{3-n}$.

ここで R_1 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表わす。
 R_2 は原子価のみ又は炭素数1～6のアルキレン基を表わす。
 R' は炭素数1～6のアルキル基を表わす。 X はハロゲン原子、
 アルコキシ基、アシルオキシ基（但し、かかるアルコキシ基、アシル
 オキシ基は他の極性基を含有していても差支えない。）を表わ
 す。 n は0、1または2を表わす。

The manufacture approach according to claim 6 come out of and expressed.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2859300号

(45) 発行日 平成11年(1999) 2月17日

(24) 登録日 平成10年(1998) 12月 4日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 L 65/00

C 0 8 K 9/04

識別記号

F I

C 0 8 L 65/00

C 0 8 K 9/04

請求項の数10(全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平1-162701

(22) 出願日 平成 1 年(1989) 6 月27日

(65) 公開番号 特開平2-276852

(43) 公開日 平成 2 年(1990) 11 月13日

審査請求日 平成 8 年(1996) 4 月 5 日

(31) 優先権主張番号 特願昭63-156728

(32) 優先日 昭63(1988) 6 月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平1-2031

(32) 優先日 平 1 (1989) 1 月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 999999999

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

(72) 発明者 原 重義

山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社生産技術研究所内

(72) 発明者 山田 彦一郎

山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社生産技術研究所内

(72) 発明者 遠藤 善一郎

山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社生産技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

審査官 佐藤 健史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機材料充填重合体成型物及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 式-CH=CH-で表わされる鎖状オレフィン基を少なくとも 1 つ有するシランカップリング剤で処理した無機充填材と、

(b) 少なくとも 1 種のメタセシス重合性シクロオレフ

2

イン系化合物から、メタセシス重合触媒系によって重合と成型とを同時に行なって得られる重合体と、より少なくともなる無機材料充填重合体成型物。

【請求項 2】 シランカップリング剤が式

R -CH=CH-R -

ここで R₁ は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表わす。

R₂ は原子価のみまたは炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表わす。

で表わされる基を少なくとも 1 つ有するシランカップリング剤である請求項 1 記載の成型物。

【請求項 3】 無機充填材がガラス織布、ガラス編物、コンティニュアスガラスストランドマット、チョップドストランドマット、チョップドストランドブリフォーム、ガラス繊維不織布、ミルドガラス、マイクロファイバー

状ガラス、ガラスマイクロバルーン及びリン片状ガラスから選ばれた少なくとも一種の充填材である請求項 1 記載の成型物。

【請求項 4】 無機充填材が、ガラス、ウォラストナイト、チタン酸カリ、アルミナ、カオリン、焼成クレイ、石英粉、珪石粉、長石粉、タルク、珪酸アルミニウム、

アルミナ、酸化チタン及び鉄黒からなる群より選ばれた
少なくとも一種の充填材である請求項 1 記載の成型物。*

* 【請求項 5】 シランカップリング剤が式
 $R_1-CH=CH-R_2-Si(R')_n(X)_m$ の式で表わす。

ここで R_1 は水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基を表わす。
 R_2 は原子価のみまたは炭素数 1～6 のアルキレン基を表わす。
 R' は炭素数 1～6 のアルキル基を表わす。X はハロゲン原子、
アルコキシ基、アシルオキシ基（但し、かかるアルコキシ基、アシル
オキシ基は他の極性基を含有していても差支えない。）を表わ
す。n は 0、1 または 2 を表わす。

で表わされる請求項 1 記載の成型物。

【請求項 6】 メタセシス重合性シクロオレフィン系化合
物の少なくとも 1 種を、式

$-CH=CH-$ で表わされる鎖状オレフィン基を少なくとも
1 つ有するシランカップリング剤で処理した無機充填材*

※ の存在下、メタセシス重合触媒系によって重合と成型を
同時におこなうことを特徴とする無機材料充填重合体成
型物の製造方法。

【請求項 7】 シランカップリング剤が式
 $R_1-CH=CH-R_2-$

ここで R_1 は水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基を表わす。
 R_2 は原子価のみまたは炭素数 1～6 のアルキレン基を表わす。

で表わされる基を少なくとも 1 つ有するシランカップリ
ング剤である請求項 6 記載の製造方法

【請求項 8】 無機充填材がガラス繊維、ガラス編物、コ
ンティニユアスガラスストランドマット、チョップドス
トランドマット、チョップドストランドプリフォーム、
ガラス繊維不織布、ミルドガラス、マイクロファイバー
状ガラス、ガラスマイクロバルーン及びリン片状ガラス
から選ばれた少なくとも一種の充填材である請求項 6 記*

★ 載の製造方法。

【請求項 9】 無機充填材がガラス、ウォラストナイト、
チタン酸カリ、アルミナ、カオリン、焼成クレイ、石英
粉、珪石粉、長石粉、タルク、珪酸アルミニウム、アル
ミナ、酸化チタン及び鉄黒からなる群より選ばれた少な
くとも一種の充填材である請求項 6 記載の製造方法。

【請求項 10】 シランカップリング剤が式
 $R_1-CH=CH-R_2-Si(R')_n(X)_m$ の式で表わす。

ここで R_1 は水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基を表わす。
 R_2 は原子価のみ又は炭素数 1～6 のアルキレン基を表わす。
 R' は炭素数 1～6 のアルキル基を表わす。X はハロゲン原子、
アルコキシ基、アシルオキシ基（但し、かかるアルコキシ基、アシル
オキシ基は他の極性基を含有していても差支えない。）を表わ
す。n は 0、1 または 2 を表わす。

で表わされる請求項 6 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

a. 産業上の利用分野

本発明は、メタセシス重合性シクロオレフィン系モノ
マーをメタセシス重合触媒の存在下で、重合と同時に成
型をおこなって得られる重合体成型物であって、その無
機材料充填成型物に関するものである。

さらに詳しくは、特定のシランカップリング剤でシラ
ン処理をした無機充填材を用いて、メタセシス重合体と
の接着性を改善した無機材料充填重合体成型物及びその
製法に関するものである。

b. 従来技術

環状オレフィンがメタセシス重合触媒系によって開環
重合体を与えることは公知である。そこでジシクロベン
タジエン (DCP) の如く安価に得られるメタセシス重合
性環状オレフィンをメタセシス重合触媒系によって鋳型
内で重合と成型を一段階でおこなって重合成型物を得る
方法が提案された。すなわち、メタセシス重合触媒系
が、塩化タングステンの如き触媒成分と、アルキルアル
ミニウムの如き、活性化剤成分との二成分よりなること
を利用し、各二成分とモノマーとからなる二種類の液を
用いて重合時に急速混合の後鋳型内に流し込み重合体成

型物を得る方法が提案された（例えば、特開昭58-129013号公報参照）。

かかる方法によれば安価な低圧鋳型を用いて、大型成型物が得られる。かつ、かかる成型物は、剛性と耐衝撃性の良好なバランスを有しており工業的に非常に魅力ある方法といえる。

しかしながら用途によっては、より高い剛性とより高い寸法安定性と、さらに改良された熱変形温度が要求される場合も多いことが判ってきた。

かかる成型物として重要な3つの性能の向上を同時に達成しうするための解決策として無機充填材を用いること、それも、特に安価で有効なガラス補強材やその他の無機補強材を用いる方法をあげることができる。ところで、無機充填材がその特性を充分発揮しうするためには、樹脂と充填材とがその界面においてよく接着していることが必要である。しかし一般に極性の大きい無機充填材と各種の樹脂の表面エネルギーは、相違していることは多く、良好な接着性を得るために、シランカップリング剤を用いる方法が一般に用いられている。かかるシランカップリング剤はシラノール系の基を通じて無機充填材との接着性に寄与する部分と、用いられる樹脂と強い相互作用を有する有機基の部分の両方を有する化合物で、既に何種かのものが市販され、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等ガラス強化してよく用いられる熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂の各々に適したシランカップリング剤が選択できるようになっている。

しかしながら、上述した如き、メタセシス重合体シクロオレフィン系化合物のメタセシス重合触媒による重合と成型を同時におこなって得られる重合体成型物に用いられる無機充填材、特にガラス補強材の接着性向上に寄与しうるシランカップリング剤として如何なるものが効果をもちうるかについては、全く知られていない。かつ、かかる重合体成型物は重合と同時に成型をおこなうことを特徴としているため、無機充填材はメタセシス重合中に既に系内に存在し、反応剤とその表面は接触していることになり、従って、かかるカップリング剤がメタセシス重合を阻害するものであってはならないことになるが、かかるシランカップリング剤のその挙動についても知られていない。

さらに、上述の如きメタセシス重合体は一般に不飽和結合を多く有する炭化水素構造を有することになるが、成型後、空気と接触する面は、すみやかに酸化され極性基が導入され、表面の性質は大巾に変わり、極性の接着剤や塗料との接着性は良好となるが、生成直後は極性がなく、表面エネルギーが小さい可能性があるが、ガラス補強材はその生成中あるいは生成した直後の樹脂と接着することになる訳である。

以上、メタセシス重合体に適したシランカップリング剤については、全く知られておらず、かつその選定に

は、多くの困難が予測されるが、良好な無機材料充填重合体成型物を得るためにはその選定をおこなうことが不可欠となる。

そこで本発明者は、メタセシス重合体成型物用ガラス補強材用のシランカップリング剤を見出すべく鋭意検討の結果、工業的に容易に製造しうるものも含めて特定の構造のシランカップリング剤中に優れた機能を発揮するシランカップリング剤があることを見出し得て、本発明に到達したものである。

c. 発明の構成

即ち本発明者は、シランカップリング剤のメタセシス重合に対する影響をみるには、各々のシランカップリング剤で処理したガラス板の存在下でメタセシス重合性をおこなわせ、重合の進行速度の変化を比較する方法等を、また、メタセシス重合体とガラスの接着性の改善の状態を定性的にスクリーニングする方法としては、各々のシランカップリング剤で処理したガラス板上で、メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒によって重合せしめ、生じた樹脂とガラス板との接着を比較する方法を案出することによって、シランカップリング剤のメタセシス重合体との適合性をテストした。

さらにより直接的に、その効果を見る方法としてシランカップリング剤以外の紡糸油剤等の影響を容易に排除したサンプルが得られるガラス織布に着目し、バーニング処理をして表面をきれいにしたガラス織布に、各々の各種シランカップリング剤で処理し、そのシラン処理ガラス織布を強化材として用いて、ガラス繊維メタセシス重合体コンポジットを作成し、ガラスと樹脂のぬれ、接着の状況が最もよく現れる曲げ強度、曲げモジュラスを測定し比較する方法を重ねることにした。

その結果、メタセシス反応活性の鎖状オレフィン結合を置換基として有するシランカップリング剤がメタセシス重合成型物用の無機充填材に用いるシランカップリング剤として非常に優れた特性を有することを見出し得たものである。

即ち、本発明は下記発明を包含する。

(1) (a) 式-CH=CH-で表わされる鎖状オレフィン基を少なくとも1つ有するシランカップリング剤で処理した無機充填材と、

(b) 少なくとも1種のメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物から、メタセシス重合触媒系によって重合と成型とを同時に行なって得られる重合体と、より少なくともなる無機材料充填重合体成型物。

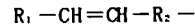
(2) メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物の少なくとも1種を、式-CH=CH-で表わされる鎖状オレフィン基を少なくとも1つ有するシランカップリング剤で処理した無機充填材の存在下、メタセシス重合触媒系によって重合と成型を同時におこなうことを特徴とする無機材料充填重合体成型物の製造方法。

かかるシラン処理剤が、メタセシス重合体と無機充填

材との良好な接着性を与える理由は、かかるシラン処理剤中のオレフィン基が主鎖に同様のオレフィン基を有するメタセシス重合体と類似の表面エネルギーを与えるとともに、前記の如くかかるオレフィン基がメタセシス重*

* 合反応に対し活性で連鎖移動基としてメタセシス重合体と結合しうるためと考えられる。

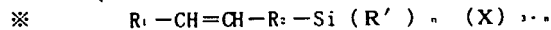
本発明において使用するシランカップリング剤は式



ここで R_1 は水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基を表わす。 R_2 は原子価のみ又は炭素数 1～6 のアルキレン基を表わす。

で表わさせる基を少なくとも 1 つ有するシランカップリング剤が好適である。

※ 具体的には、式

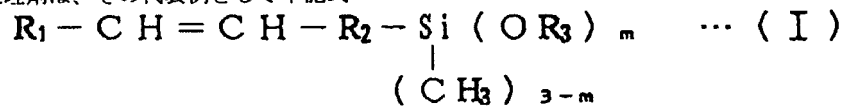


ここで R_1 は水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を表わす。 R_2 は原子価のみ又は炭素数 1～6 のアルキレン基を表わす。 R' は炭素数 1～6 のアルキル基を表わす。 X はハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基（但し、かかるアルコキシ基、アシルオキシ基は他の極性基を含有していても差支えない。）を表わす。 n は 0, 1 又は 2 を表わす。

で表わされるシランカップリング剤がよい。

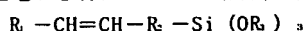
★ (I) で表わされる。

かかるシラン処理剤は、その代表例として下記式 ★



但し式中 R_1 は水素又は炭素数 1～3 の低級アルキル基、 R_2 は原子価のみ又は炭素数 1～3 の低級アルキレン基、 R_3 は 1 価のアルキル基及び／又はアシル基（但しかかるアルキル基、アシル基はエーテルやエステル等の極性基を含有していても差支えない）。 m は 1～3 の整数。

代表的な無機充填材であるガラスの表面との親和性の見地から特に $m=3$ の場合、即ち



R はかかるシランカップリング剤がガラス等の無機充填材と接合する場合には、加水分解してカップリング状態では残らない基であり、従ってシランカップリング剤

の無機充填材への処理条件によって適当なものが選択されればよい。

即ち、シランカップリング剤の適用は、一般に前もってシランカップリング剤で処理した無機充填材を用いる方法と、逆にシランカップリング剤を重合性の溶液中に添加しておき、硬化と同時に無機充填材へのシラン処理も同時に行う方法との2法がある。

後者の方法は、無機充填材へのシラン処理の工程を省略できる長所があるが、無機充填材へのシラン処理は、重合性の溶液との接触も同時に起りかつ、その条件下でシラン処理もおこなわねばならないことになり、シランカップリング剤は、理論必要量よりも、かなり多量に添加される必要があり、かつ、このように添加されたシランカップリング剤は、重合反応に影響がないことが要求されるばかりでなく、シラン処理剤の分解によって生じたヒドロキシル基を有するROHにあたる化合物がさらに重合反応及び生じた重合体に悪影響をうけないことになり、かつ、重合体の表面にも存在するシラン残基が重合体成型物の以後の加工、例えば塗装等に悪影響を与えないこと等の条件が要求され、その要求に適したRが選択されることになる。本発明のメタセシス重合体の場合は、前述の如く、メタセシス重合反応が極性化合物の共存に敏感であり、かつ、重合の進行が早いので、シラン処理との同時進行に困難がともない、前者の方法の適用が好ましい。

前者の場合は、無機充填材のシラン処理の際に一般に溶媒を用いて希釈したシランカップリング剤を無機充填材に接触させ、乾燥、熱処理によって、シランカップリング剤を無機充填材表面に固着させることになる。かかる溶剤としては工業的見地では見が最も好ましく、次いで、水とアルコールやアセトン等の極性有機溶媒との混合物が用いられることになり、それとの混和性と、処理速度等の面で適当なものが選ばれることになる。

かかるシランカップリング剤におけるR₁としては、前述の如く水素、メチル、エチル、n-又はイソプロピルの各基を挙げることができるが、水素、メチル基、特にα-オレンフィンとなりうる水素が好ましい。

R₂としては原子価のみメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン等の各基を挙げることができるが、原子価のみ及びメチレンが好ましく、R₁, R₂の両方をあわせてシラン原子に結合している基(R₁-CH=CH-R₂)として、ビニル、アリル、3-ブテニル等を挙げることができるが、工業的入手性を考慮するとビニル基、アリル基が好ましい。

R₃としては、メチル、エチル、メトキシエチル、アセチル等が一般に用いられる。加水分解性の面からは、一般にアセチル>メチル>エチルの順となり、一般のシランカップリング剤ではR₃はメチル基が原料的にも安価で一般に用いられるが、ビニルシラン及びアリルシラン類の場合は、ビニルトリメトキシシラン及びアリルトリメ

トキシシランが、揮発性が大きくなるためそれが問題にならない場合に用いられ、一般には、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン等が用いられ、ビニルトリアセトキシシランは特別の場合に用いられる。

さらに、上記のビニルシラン類の原料にあたるビニルトリクロルシランも、加水分解すれば、上記のビニルシラン類の加水分解物と同じ化合物となるところから、このものの自体、ビニルシラン系シランカップリング剤の1種として用いることができる。

無機充填材としては、ガラス補強材を最も一般に用いられるものとして挙げることができる。

ガラス補強材は、繊維状、粉末状等いかなるものをも用いることができる。

ガラス繊維補強材としては、ガラス長繊維を各種の方法で織ったガラス織布または編んだガラス編物、ガラス長繊維の繊維ストランドをランダムコイル状に平面に広げてバインダーで固定したコンティニユアスガラスストランドマット、カットした繊維ストランドを表面上にランダムにからみあわせバインダーで固定したチョップドストランドマット、該チョップドストランドを、ある立体的に形に吹きつけバインダーで固定したチョップドストランドプリフォーム、ガラス繊維を通常の不織布を作る方法と同じ方法、例えばニードルパンチ法を適用したガラス繊維不織布、ガラス繊維トウを一方に平行に引揃え平面に並べ、他種のマットに張り合わせるか、横方向をスティッチでとめた、一方方向性平行布等をあげることができる。また形態が限定されるが、特別な例としてガラスブレイドやガラス繊維の三次元織物を用いることもできる。

また、繊維以外の形態のものとしては、ガラスを粉末状にくだいてミルドガラス、粉末状ではあるが大きなアスペクト比をもったいわゆるマイクロファイバー状ガラス、ガラスマイクロバルーン、リン片状ガラス等をあげることができる。

本発明において、メタセシス重合体の補強用として用いる場合、前者のガラス繊維系のものと後者の粉末状ガラス補強材は、一般にその適用方法が異なり、使用効果についても異なる。

即ち、ガラス繊維系補強材は、一般に、成型金型内に予め、マットやプリフォーム状のものを配置しておき、そこへ反応性のモノマー液を注入する方法がとられる。かかる方法においては、モノマー液がガラス繊維束内に出来るだけ空隙をつくらなく、十分に繊維束中に浸透して固化する必要がある、成型上の難しさが増しかつ成形速度も遅くなることが多い。しかしそれが出来れば、その補強効果は大きく、剛性、強度、寸法安定性、熱変形温度の向上ばかりでなく、例えばノッチ付アイゾットで代表される耐衝撃強度も大巾に向上する。

一方、粉末状のガラス補強材の場合は、反応性モノマ

一液に予め分散したものを金型内に注入する方法が用いられる。分散液の安定性や、反応射出成形の場合、噴出ノズルの摩耗やつまり等の問題はあがあるが、原則的には補強材のないものと同様に成形が可能である利点は有しているが、ガラス繊維に比して、アスペクト比が小さくなるため、剛性、強度、寸法安定性および熱変形温度の向上の程度が同じガラス含有率でも、大きく劣ってしまい、かつ、ノッチ着きアイソット耐衝撃強度は、補強材一樹脂間のマイクロクラックのため一般に低下する等、補強効果が限られていることになる。

ガラス補強材へのビニルシラン系シランカップリング剤への適用処理は前記の如く、一般のシランカップリング剤をガラス補強材へ適用する方法として確立している方法をそのまま用いることができる。特にチョップドあるいはコンティニュアスストランドを基材とするガラス繊維補強材の場合は、紡糸の際の油剤の成分にシランカップリング剤を加えておき、紡糸工程中の同時にシランカップリング剤を付着させてしまう方法をとることもできる。

ガラス補強材以外にも、表面にシラン処理剤と結合する-OH基を有する無機充填材は、同様にシラン処理剤によってメタセシス重合体との接着性を向上せしめることができる。かかる無機材料としては酸化物系無機物は勿論のこと、窒化物や炭化物も、実際に表面は酸化されてOH基を有している場合が多く、効果が発揮できる場合が多い。

かかる繊維状無機充填材としては、ウォラストナイト、チタン酸カリ、アルミナ繊維等をあげることができる。板状物として各種マイカ類をあげることができる。粉末状物としては、カオリン、焼成クレー、石英粉、珪石粉、長石粉、タルク、珪酸アルミニウム、アルミナ、その他各種セラミックス粉末をあげることができる。かかる無機充填材の特別な例として、各種無機顔料類もあげることができる。即ち、酸化チタン、鉄黒等の微粉末顔料の分散性改良のために用いることもできる。

本発明に用いられるメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物の好適な具体例としては、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、シクロペンタジエン-メチルシクロペンタジエン共二量体、5-エチリデンノルボルネン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、5-シクロヘキセニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-ヘプタヒドロナフタレン、6-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-ヘプタヒドロナフタレン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 8, 8a-ヘキサヒドロナフタレン、エチレンビス(5-ノルボルネン)などの1~3個のノルボルネン構造を有する環状オレフィンの一種または二種以上の混合物をあげることができるが特にジシク

ロペンタジエン又は、それを主体とするモノマー混合物が好適に用いられる。

また、必要に応じて、酸素、窒素等の異種元素を有するメタセシス重合性環状化合物を用いることもできる。かかる極性モノマー類は、ジシクロペンタジエン等との共重合で用いられることが多い。

かかる極性モノマーも、ノルボルネン構造単位を有するものが好ましく、かつ、極性基としてはエステル基、エーテル基、シアノ基、N-置換イミド等が好ましい。

かかる共重合モノマーの具体例としては、5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-(2-エチルヘキシロキシ)カルボニル-5-メチルノルボルネン、5-フェニロキシメチルノルボルネン、5-シアノノルボルネン、6-シアノ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、N-ブチルナディック酸イミド等をあげることができる。

上述した如き、メタセシス重合性モノマーは、メタセシス重合触媒を不活性化する如き不純物が極力少ないものであることが要求される。

本発明で用いるメタセシス重合接触系における主触媒成分としてはタングステン、レニウム、タンタル、モリブデン等のハライドなどの塩類が用いられるが、タングステン及びモリブデンの化合物が好ましく特にタングステン化合物が好ましい。かかるタングステン化合物としては、タングステンハライド、タングステンオキシハライドなどが好ましく、より具体的には、タングステンヘキサクロライド、タングステンオキシクロライドなどが好ましい。また、有機アンモニウムタングステン酸塩などが用いることができる。かかるタングステン塩化合物は、直接モノマーに添加すると、ただちにカチオン重合を開始することが判っており好ましくない。従ってタングステン塩化合物は不活性溶媒例えばベンゼン、トルエン、クロロベンゼンなどに予め懸濁し、少量のアルコール系化合物またはフェノール系化合物を添加することによって可溶化させて使用するのが好ましい。

さらに、上述した如き、好ましくない重合を予防するためにタングステン化合物 1 モルに対し、約 1~5 モルのルイス塩基又はキレート化剤を添加することが好ましい。かかる添加剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸アルキルエステル類、テトラヒドロフラン、ベンゾニトリルなどをあげることができる。

かくして、触媒成分を含むモノマー溶液(溶液A)は、実用上十分な安定性を有することになる。

一方メタセシス重合触媒系における活性化剤成分は、周期律第 I ~ 第 III 族の金属のアルキル化合物を中心とする有機金属化合物、特にテトラアルキルスズ、アルキルアルミニウム化合物、アルキルアルミニウムハライド化合物が好ましく、具体的には、塩化ジエチルアルミニウム、ジ塩化エチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジオクチルアルミニウムアイオダイド、テトラブ

チル錫などをあげることができる。これら活性化剤成分としての有機金属化合物を、原料単量体に溶解することにより、もう一方の溶液（溶液Bと呼ぶ）が形成される。

前述の如く、かかる溶液中に前記シランカップリング剤を添加して、重合と同時に無機充填材処理も同時におこなう方法をとることもできるが、同様に前述の如き理由によってシラン処理を予めおこなった無機充填材を用いる方が好ましい。

本発明においては、基本的に前記溶液A及び溶液Bを混合することによって、架橋重合体成形物を得ることができるが、上記組成のままでは、重合反応が非常に速く開始されるので、成形用鋳型に充分流れ込まない間に硬化が起こることがあり、度々問題となる場合が多く、前述の如くそのために活性調節剤を用いることが好ましい。

かかる調節剤としては、ルイス塩基類が一般に用いられ、就中エーテル類、エステル類、ニトリル類などが用いられる。具体例としては安息香酸エチル、ブチルエーテル、ジグライムなどをあげることができる。かかる調節剤は両液は加えることができるが一般的に、有機金属化合物の活性化剤の成分の溶液の側に添加した方が効果が大きい場合がある。前述と同様にルイス塩基を有するモノマーを使用する場合には、それに調節剤の役目をかねさせることができる。

メタセシス重合触媒系の使用量は例えば触媒成分としてタングステン化合物を用いる場合は、上記原料単量体に対するタングステン化合物の比率は、モル基準で、約1000対1～15000対1、好ましくは2000対1の付近でありまた、活性化剤成分はアルキルアルミニウム類を用いる場合には、上記原料単量体に対するアルミニウム化合物の比率はモル基準で約100対1～約3000対1、好ましくは約300対1～約1000対1の付近が用いられる。更に上述した如き、マスク剤や調節剤については、実験によって上記触媒系の使用量に応じて、適宜、調節して用いることができる。

本発明による架橋重合体成型物には、実用に当って、その特性を改良または維持するために、さらに各種添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、充填剤、顔料、酸化防止剤、光安定剤、難燃化剤、高分子改良剤などがある。このような添加剤においても本発明における無機充填材と同じく重合と同時に成型物が得られて後は添加することが不可能であるから、添加する場合には予め前記した原料溶液に添加しておく必要がある。

その最も容易な方法としては、前記溶液Aおよび溶液Bのいずれか又は両方に前もって添加しておく方法をあげることができるが、その場合、その液中の反応性の強い触媒成分や、活性化剤成分と実用上さしつかえある程度には反応せず、かつ重合を阻害しないものでなくては

ならない。どうしても、その反応がさけないが共存しても、重合は実質的に阻害しないもの場合は、単量体と混合して、第三液を調整し、集合直前には、混合使用することもできる。

また、本発明の架橋重合体成型物は、酸化防止剤を添加しておくことが好ましく、そのためフェノール系又はアミン系の酸化防止剤を予め溶液に加えておくことが望ましい。これら酸化防止剤の具体例としては、2,6-*t*-ブチル-*P*-クレゾール、*N,N'*-ジフェニル-*P*-フェニレンジアミン、テトラキス〔メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシシナメート)〕メタンなどがあげられる。

また、本発明による重合体成形物は、他の重合体を単量体溶液状態の特に添加しておくことができる。かかる重合体添加剤としてはエラストマーの添加が成型物の耐衝撃性を強めること及び溶液の粘度を調節する上で効果があるのは前述の如くである。かかる目的に用いられるエラストマーとしては、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレントリブロックゴム、スチレン-イソブレン-スチレントリブロックゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブチルゴム、エチレンプロピレン-ジエンターポリマー、ニトリルゴムなど広範なエラストマーをあげることができる。また本発明の成型物において残留モノマーが多く残ると特有の臭が発せられることがある。かかる残留モノマー減少剤として α , α -トリクロロトルエン、トリクロロ酢酸エステル、フタル酸クロライド、安息香酸無水物、オキシ塩化リン、ペンゼンスルホン酸クロライド等を挙げることができる。

本発明の重合体成型物は、前述した如く、重合と成型とを同時に行うことによって製造される。

かかる成型法としては前述の如く、触媒と原料単量体とをスタックミキサー等の簡単なミキサーで混合するか、前もって混合したプレミックスを型の中に流入せしめるレジンインジェクション方式、触媒系を二つに分けた溶液Aと溶液Bをヘッド部で衝突混合せしめてそのまま型に流し込むRIM方式を採用することができる。特にRIM方式が一般に用いられる。

いずれの場合も鋳型（モールド）への注入圧力は比較的低下であることができ、従って安価な鋳型を使用することが可能である。また、型内の重合反応が開始されると反応熱によって型内の温度は急速に上昇し、短時間に重合反応が終了する。ポリウレタン-RIMの場合と異なり、モールドから離脱は容易であり、特別の離型剤を必要としない場合が多い。

ガラス補強材等無機充填材の適用は、前述の如く、一定長以上の繊維形態の場合は予め型内に充填しておく方法がとられ、粉末状の場合には反応性溶液AおよびBの少なくとも一方に分散しておきそれを型内に注入する方法がとられる。各々の利害損失および留意すべき点につ

いては前述した通りである。

かかる無機充填材の補強効果は、本発明による特定のシランカップリング剤の適切な使用により良好な接着が実現されたことにより、一般に、補強材の添加量に比例して改善される物性が多くなる。従って、その用途より、要求される物性に応じて添加量を定めればよい。一般に、より高い剛性が望まれる場合、より高い無機充填材の添加量が必要となるが、その添加量が多くなるにつれて、繊維形態の場合は、反応性溶液が空隙をつくることなく、単繊維間に充分浸透するのが難しくなり、粉末の場合は、粉末が懸濁された反応液の流動性が悪くなり、自ら技術的な限界が生じることになる。ただ、かかる限界は同じ繊維であっても、その単繊維の寸法、集合体の形態等によって異なり、その面での最適化も、良好な補強体を得るために必要である。

一般に、無機充填材の充填率は、一般に好ましくは体積分率で0.03～0.5、より好ましくは0.05～0.4の範囲が一般に用いられる。

なお、かかる無機充填材の適用にあつて成型物中に均一に分布する必要はなく、要求性能をより満足せしめる最適配置を考えればよいことになる。粉末補強材で、反応液に分散して用いる場合は、特別の方法を用いなければ、かかる補強材を目的に応じて偏在させることは難しいが、繊維集合体を型内に配置する方式の場合は、それを容易に実施することができる。

例えば、同一成型物中の特定の部分の剛性等をあげたい場合、その対応する場所にのみ、あるいはその部分により高い充填率で、繊維集合体補強材を布置すればよいことになる。また、板状物の曲げ剛性を効率的に高くしたい場合、両面により高い充填率で補強材をおくようにすればよい。一方、表面が、凹凸の少ないスムーズな表面が要求される場合、表面の部分にのみ、補強効果を多少犠牲にしても、例えばファインデニルのガラス繊維をからみ合せたガラスペールと呼ばれる集合体をおく方法をとることもできる。また、さらに有機繊維のペールや紙等を表面にのみ用いることもできる。

また、かかる補強材の使用によって強度的に余裕が出来た部分を、フォーム状物で充填することによって、曲げ強度を維持しながら、軽量化する等の方法の適用も可能となる。

* d. 発明の効果

かくして得られた無機材料充填重合体成型物は、改良された機械及び熱特性を有しており、従来のメタセシス重合体成型物よりも、高い剛性、寸法安定性、熱変形温度等の要求される用途に好適に用いることができる。即ち、自動車、オートバイ、ボート、スノー・モービル等の陸上、水上、各種運搬機器の部材、ゴルフ・カート、トラクター等の産業用、レジャー用、スポーツ用、自走機器、移動機器類の部材、電機、電子、機械類のハウジング等、広範な用途に用いることができる。

e. 実施例

以下に実施例をあげて本発明を説明する。実施例は説明のためであつてそれは限定されるものではない。

[主触媒濃縮液の調製]

高純度六塩化タングステン19.80g (0.05モル) を乾燥トルエン90mlに窒素気流下で添加し、 t -ブタノール0.925gを5mlのトルエンに溶解したものを加え1時間攪拌し、次いでノニルフェノール11.05g (0.05モル) 及びトルエン5mlよりなる溶液を添加し1時間窒素パージ下に攪拌する。10gのアセチルアセトン混合物に加え、副生する塩化水素ガスを追い出しながら窒素パージ下に一晚攪拌を継続し、その後、一部留出したトルエンを補い0.5Mタングステン含有触媒濃縮液を調整した。

[活性化剤濃縮液の調製]

ジ- n -オクチルアルミニウムアイオダイド5.70g、トリ- n -オクチルアルミニウム31.17g、ジグライム13.42gを窒素気流下で混合し、次いでDCPを添加し全体で100mlになるように希釈し1.0Mアルミニウム含有活性化剤濃縮液を得た。

[シランカップリング剤]

本発明のシランカップリング剤の代表として、最も入手及び取扱いの容易なビニルトリエトキシシラン及びアリルトリエトキシシランを用いた。比較のために、表1に示す如き、他の一般市販のシランカップリング剤を使用した。

なお、ガラス補強材処理のため使用した媒体を同表に併記した。シランカップリング剤は、かかる媒体中に溶解及び/又は分散状態で処理に用いられる。かかる処理に用いる場合、シランカップリング剤は媒体に対し1重量%の濃度にした。

表 1

実施例に用いたシランカップリング剤

略号	シランカップリング剤構造	ガラス処理用媒体
A	ビニルトリエトキシシラン	水 (pH 3.5)
B	アリルトリエトキシシラン	水 (pH 3.5)
C	(γ -メタクリロシ) プロピルトリメトキシシラン	水 (pH 4.0)
D	N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩	水
E	γ -アミノプロピルトリエトキシシラン	水
F	γ -クロロプロピルトリメトキシシラン	水 (pH 4.5)

実施例 1

[各シランカップリング剤のメタセシス重合阻害性及び接着性テスト]

ジャー型ガラス容器の内面を、前記表 1 のシランカップリング剤の媒体溶液で処理し、120℃、10分間熱処理して、内面が各々のシランカップリング剤で処理されたガラス容器を調製した。

一方、前記主触媒濃縮液及び活性化剤濃縮液の各々を DCP96.5wt%，エチリデンノルボルネン3.5wt%のモノマ

ー混合物に添加して、タングステン含量0.001Mの反応性溶液A及びアルミニウム分0.003Mの反応性溶液Bを調製した。

かかる溶液A、Bの各々10mlを別のシリンジに取り出し30℃にした後、上記処理ガラス容器内に窒素気流下急速攪拌下に、両方を同時に押出し、二液の混合を終わった時点で、攪拌機をあげ、かわりに熱電対を挿入し、両液*

* のシリンジからの注入が終わった時点から100℃に到達した時間（重合時間）を測定した。

結果を表 2 に示す。かかる重合時間を比較することにより、シランカップリング剤のメタセシス重合に与える影響が判ることになるが、(A)のビニルシランは重合性に与える影響が小さいことが判る。さらに生じた重合体固体がシラン処理したガラス容器とよく密着したか、簡単に離れたかを観測した。その結果を同様に表 2 に併記した。それで判る通りビニルシラン及びアリルシランのみが、成型物がシラン処理したガラス容器によく密着し、なかなか離れなかった。他は重合の際の収縮もあって、ガラス容器から離れたり容易に離れるようになっており定性的ではあるが、ビニルシラン及びアリルシラン処理ガラスがメタセシス重合体と良好な接着性を示すことが確認された。

表 2

処理シラン カプラー	重合時間 (秒)	ガラス容器への 樹脂密着性
(A)	48	接着
(B)	42	接着
(C)	55	離
(D)	62	離
(E)	71	離
(F)	53	離
処理なし	35	離

実施例 2

〔ガラス板を用いた接着性テスト〕

実施例 1 のガラス容器の代りに、顕微鏡用プレパラートガラス板上に、同様に、各々、シランカップリング処理した。

一方、実施例 1 と同様に調製した反応溶液 A、B を各々、10ml づつシリンジにとり、かかるシリンジを同一割合で機械的に押し出し、両方の液がノズルより吹き出し衝突混合し小型の型内に流れ込んだようにした超小型机上 RIM 装置によって成型板を作成した。その際、成型型内の片面に上記シラン処理したガラス板を取り付けておき成型板はガラスと接触して生成されるようにした。このようにした重合の結果、ビニルシラン (A) 及びアリルシラン (B) で処理した場合には、生成した樹脂の収縮によってガラス板は多数の片にくだけたが一つ一つは樹脂とよく固着していた。それに対し、比較のためのシラン処理剤 (C) ～ (F) で処理したものと、シラン処理を全くしなかったガラス板は二つにおかれたただけで生成した樹脂と離れてしまっており、良好な接着性を示さなかった。

実施例 3

〔ガラス繊維入コンポジット強度テスト〕

バーニング処理をして防止油剤等を揮散させ表面をきれいにしたガラス繊維 (目付 215g/m², 平織, 厚さ 0.22mm) を表 1 の各シランカップリング剤溶液に浸漬、引き上げてローラでしぼり、1 日間風乾した後、熱風炉中で*

* 120℃、10 分熱処理した。

このように処理したガラス繊維 10 枚を、厚さ 3.5mm たてよこ 30cm × 30cm の平板状の成型鋳型内に重ねておき、その型内に実施例 1 と同じモノマー組成に Firestone 社製 SBR-Steron720 を 2 重量% 溶解したものに、主触媒濃縮液、活性化剤濃縮液の各々を同様に溶解したングステン含量 0.001M にした反応性溶液 A 及びアルミニウム含量 0.003M の濃度にした反応性溶液 B を調製し、これを実用型の RIM 成型機を用いて衝突混合注入しガラス繊維含有率 (Vol-含量) 22% のガラス繊維強化メタセシス重合体成型板を得た。

かかる成型板から、常法に従いサンプルを切り出して、曲げ強度、曲げモジュラスを測定した。その結果を表 3 に示す。ビニルシラン及びアリルシランで処理したガラス繊維を用いたコンポジット板が、他のシランカップリング剤で処理した繊維を用いたコンポジット板や、シラン処理なしの繊維を用いたコンポジット板に比し、非常に高い曲げ強度、曲げモジュラスを示していることが判る。かかる曲げ強度、曲げモジュラスは、ガラス繊維強化樹脂材の場合、ガラス繊維と樹脂との接着性の良否が最も鋭敏に影響する性質とされておりビニルシラン、アリルシランが良好な接着性を与えることを示している。

さらに、不適当なシランカップリング剤を用いるとむしろ無処理の場合よりも悪い曲げ強度、曲げモジュラスしか得られないことが判る。

表 3

使用シラン カップリング剤	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	処理 なし
コンポジット板							
曲げ強度 (Kg/cm ²)	1700	1800	1290	910	1320	1230	1370
曲げモジュラス (Kg/cm ²)	83000	85000	61500	43500	57500	60500	68500

フロントページの続き

(72) 発明者	ポール・アラン・シルバー	*	
	アメリカ合衆国 デラウェア州 19802, 20	(56) 参考文献	特開 昭52-39752 (J P, A)
	ウィルミントン市 リトル ロック ド		
	ライブ 4607	*	(58) 調査した分野(Int. Cl. ⁸ , D B 名)
			C08L 65/00
			C08K 9/04 - 9/06